
2 1 世紀型社会生活を支えるフォトニクス材料の開発研究

研究代表者 理工学研究部（理学）樋口弘行・林直人

(1) プロジェクトの背景・目的

非接触型（光を用いる）技法によりデータを読み取り、一枚で複数のサービスを提供すると言う、基本機能に種々の付加機能を具備した複合機能カードの普及が目覚ましい。しかしながら、それらすべてのカードは、データや情報の書き込みを接触型加熱技術で対応しており、書換え毎に物理的な傷が発生してカード表面情報の視認性が低下したり、古いデータが完全に消えないなどの欠点を内包している。また、現在の鉄道切符や各種サービスチケット等は1回使用の使い切りで、回収後、焼却処理されており、非経済性に加え、自然環境保全の社会通念に逆行している。そこで、半導体メモリーのデータを読み出す技術（RFID）とリライト層（書き換え可能な色素フィルム層）を組み合わせた非接触型複合タグやカードの開発が多くの業界から待望されている。本研究では、申請者らが開発している技術を応用して、光による情報の読取り・書換え・消去・再書込みの一連の工程が繰り返し可能な黒色発色色素の小規模量産化と新規なカラー発色色素の開発を目指した。

(2) 研究成果

- 1) 対称構造をもつ当該色素だけでなく非対称構造のチオフェンオリゴマー類の合成にも有効な鈴木／宮浦カップリングに関する予備実験結果に基づき、種々条件検討を行なった。その結果、目的物のカップリング収率を20～30%向上させることができただけでなく、従来法よりも一層安価な試薬への転換が可能になり、また反応スケールを上げることもできるようになった。さらに、鈴木／宮浦カップリング反応におけるボロン酸を効率よく調製することができれば、非対称型色素誘導体の一般合成法として、多くの誘導体の構築にも適用できることが判った。
- 2) 光照射によって色素のカラー発色化を目指し、450～550 nm 波長領域に強い光吸収をもち、かつ分子会合性をもつという予備的設計指針に基づき、それらの合成および基本的構造物性調査を並行して行なった。その結果、有力なカラー発色色素候補を見つけることができた。

(3) プロジェクト成果（特許，起業，技術移転等）

現在、特許出願準備中であり、また、本研究に関連する色素誘導体の構造物性相関に関する成果については、学会発表及び論文発表を行った。以下に、その発表概要を示す。

- *Orientational isomers of the octaethylporphyrin-dihexylbithiophene (OEP-DHBTh) derivatives connected with a diacetylene linkage were synthesized, with various electron-withdrawing substituents X attached at the ends. The effects of DHBTh orientation and X substituent on the properties of OEP-DHBTh-X (X = H, Br, CN, CHO, NO₂) were studied and compared with those of related OEP derivatives.*

Bull. Chem. Soc. Jpn., **80**, 371-386 (2007).

- The dinucleic octaethylporphyrin (OEP) derivatives described as OEP-(*p*-Phen)_n-OEP (n=1~4) were synthesized, in which each porphyrin ring is spaced with *p*-phenylene group. Their electronic properties were studied, as compared with those of the corresponding dihexylbithiophene (DHBTh) derivatives with head-to-head (HH) and tail-to-tail (TT) orientations. It proves that OEP-(*p*-Phen)_n-OEP possess an in-between feature of OEP-(HH-DHBTh)_n-OEP and OEP-(TT-DHBTh)_n-OEP in electronic properties.

Sci. Tec. Adv. Mater., **8**, 296-305 (2007).

- Highly soluble and stable quinone dimer and trimers were successfully yielded by introduction of *t*-Bu substituents. In X-ray structure analysis, the dimer quinone moiety was distorted into the boat shape, which was clarified by MO calculations. X-ray and UV/vis studies indicated that the covalently linked quinone moieties bear a large torsional angle. Nevertheless, the reduction potentials rose significantly with the order of monomer < dimer < trimer, indicating that the negative charge was efficiently delocalized within the radical anions.

Organic Letters, **9**, 5417-5420 (2007).

- Twist angles and torsional potentials of 2,2'-bibenzothiophene (bi-BT), 2,2'-biindole (biBP), and 2,2'-bibenzofuran (bi-BF) were obtained using HF/6-31G(d) methods. Due to the effect of fused benzene rings, both compounds were revealed to have higher rotational barriers and more planar structures at energy minima than 2,2'-bithiophene (bi-T), 2,2'-bipyrrole (bi-P), and 2,2'-bifuran (bi-F), respectively. Calculations on 2,2'-binaphtho[2,3-*b*]thiophene (bi-BBT), 2,2'-bibenzo[*h*]indole (bi-BBP), and 2,2'-binaphtho[2,3-*b*]furan (bi-BBF) were also conducted to study the effect of an additional fusion of another benzene ring.

Heterocycles, **74**, 763-769 (2007).

- The octaethylporphyrin (OEP)-dihexylbithiophene (DHBTh) derivatives combined with pyridine (Pyr) and pyrimidine (Pym) as proton- acceptable rings (PAR) were synthesized, describable as OEP-DHBTh-PAR, in which all the OEP, DHBTh, and PAR components are connected with diacetylene linkage. Their ¹H NMR and electronic spectral properties and electrochemical behaviors were studied under the neutral and acidic conditions. Reversible proton-mediated and heat-driven spectral changes of OEP- DHBTh-PAR were performed, reflecting both properties of PAR and DHBTh.

Heterocycles, 印刷中。

- Supramolecular chirogenesis, particularly in porphyrinoid containing systems, is a new and fast growing branch of modern interdisciplinary science dealing with various aspects of chirality in supramolecular chemistry, materials science, molecular devices, sensors, and natural systems.^{1,2} Since the major driving forces of these phenomena are inherently non-covalent in nature, there are many external and internal factors influencing the chiroptical properties of these systems. In particular, the host-guest interaction strength is one of the key controlling stimuli. In order to investigate this important subject comprehensively we compared the chirogenic properties of strongly and weakly interacting hosts based on porphyrin containing systems.

Organic Letters, 印刷中。

(4)プロジェクト成果の応用・効果・構想（起業計画，市場での応用・効果，特許化構想）

本年度の研究では、当該色素誘導体の小規模量産化におけるカップリング段階に目処を付けるとともに、光照射実験によるカラー発色化のための分子設計の絞り込みを行った。今後、大量合成のために置換基導入反応及び酸化反応段階を試行しながら、製造過程をスケールアップすることが課題となる。また、カラー発色時の解像度向上や熱・酸・アルカリなど、周辺環境条件に対する耐久テストなどが検討課題である。これらの課題を克服し、製法技術の特許化を目指す予定である。

(5)利用施設

JMS—700 質量分析装置、600 MHz NMR 装置、紫外・可視吸収スペクトル、赤外分光光度計、サイクリックボルタメトリー（酸化還元電位測定）他、VBL 登録管理機器類による成果であり、VBL 施設（1F）で実施されたものである。

付記

尚、本研究成果の一部は、立山科学工業（株）及び日華化学（株）との共同研究により実施されたものであり、また、文科省科学研究費補助金、北陸経済活性化センター及び科学技術振興機構 JST(FS) からの研究費補助金等の支援により実施されたものである。